

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dmitriy V.G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N. Handbook for nonlinear optical crystals, 3<sup>rd</sup> ed. — Berlin: Springer, 1999. — V. 64. — 413 p.
2. Allakhverdiev K.R., Guliev R.I., Salaev E.Y., Smirnov V.V. Investigation of linear and nonlinear optical properties of  $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$  crystals // Sov. J. Quantum Electron. — 1982. — V. 12. — P. 947–949.
3. Suhre R., Singh N.B., Balakrishna V., Fernelius N.C., Hopkins F.K. Improved crystal quality and harmonic generation in GaSe doped with indium // Optics Letters. — 1997. — V. 22. — № 11. — P. 775–777.
4. Zhang D.H.-Z., Kang Z.-H., Jiang Yu., Gao J.-Yu., Wu F.-G., Feng Z.-S., Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Morozov A.N., Sachkova E.I., Sarkisov S.Yu. SHG phase matching in GaSe and mixed  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ ,  $x \leq 0.412$ , crystals at room temperature // Optics Express. — 2008. — V. 16. — № 13. — P. 9951–9957.
5. Feng Z.-S., Kang Z.-H., Wu F.-G., Gao J.-Yu., Jiang Yu., Zhang H.-Z., Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Atuchin V.V., Gavrilova T.A. SHG in doped GaSe: In crystals // Optics Express. — 2008. — V. 16. — № 13. — P. 9978–9985.
6. Fernelius N.C. Properties of gallium selenide single crystal // Prog. Crystal growth and Charact. — 1994. — V. 28. — P. 275–353.
7. Байдуллаева А., Власенко З.К., Даулетмуратов Б.К., Кузан Л.Ф., Мозоль П.Е. Спектры комбинационного рассеяния света монокристаллов GaSe, подвергнутых воздействию лазерного облучения // Физика и техника полупроводников. — 2005. — Т. 39. — № 4. — С. 405–408.
8. Andreev Yu.M., Kokh K.A., Lanskii G.V., Morozov A.N. Structural characterization of pure and doped GaSe by non-linear optical method // J. Crystal Growth. — 2011. — V. 318. — P. 1164–1166.
9. Andreev Yu.M., Atuchin V.V., Lanskii G.V., Morozov A.N., Pokrovsky L.D., Sarkisov S.Yu., Voevodina O.V. Growth, real structure and applications of  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  crystals // Mat. Sci. Eng. B. — 2006. — V. 128. — P. 205–210.
10. Andreev Yu.M., Butuzov V.V., Verozub G.A., Gribenyukov A.I., Davydov S.V., Zakharov V.P. Generation of the Second Harmonic of Pulsed  $\text{CO}_2$ -Laser Radiation in  $\text{AgGaSe}_2$  and  $\text{ZnGeP}_2$  Single Crystals // Laser Physics. — 1995. — V. 5. — No. 5. — P. 1014–1019.
11. Химия и технология редких и рассеянных элементов / 2-е изд. под ред К.А. Большакова. Ч. 1. — М.: Высшая школа, 1976. — 368 с.

Поступила 01.11.2011 г.

УДК 661.832.321

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ГАЛУРГИЧЕСКОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ

К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов, О.К. Косвинцев\*

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

\*Березниковский филиал ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

E-mail: kgkuz@mail.ru

Изучено влияние параметров ультразвуковой обработки (интенсивность воздействия, продолжительность, объем обрабатываемой суспензии) на гранулометрический состав галургического хлорида калия. Установлено, что при увеличении интенсивности ультразвукового воздействия и продолжительности обработки происходит уменьшение среднего размера кристаллов, а при увеличении объема обрабатываемой суспензии эффективность ультразвукового воздействия уменьшается.

**Ключевые слова:**

Хлорид калия, ультразвуковая обработка, интенсивность акустического воздействия, продолжительность, средний размер.

**Key words:**

Potassium chloride, ultrasonic machining, intensity of acoustical affecting, duration, average size.

Технический хлорид калия, получаемый методом кристаллизации (галургическая технология), имеет широкий спектр применения. Основное применение хлорида калия — это сельское хозяйство, где его используют в качестве минерального удобрения. В промышленности он используется также как сырье при производстве химических продуктов (сульфата калия, гидроксида калия и многих других), заменителей кожи, синтетического каучука, хлебопекарных и кормовых дрожжей, лечебно-профилактической соли. Иногда применяется в качестве добавки к поваренной соли («соль с пониженным содержанием натрия») [1]. В зависимости от области применения KCl должен обладать определенным набором характеристик. Основными характеристиками кристалли-

ческого KCl являются содержание основного вещества и гранулометрический состав. Галургическая технология получения KCl обеспечивает необходимую чистоту продукта. При данном способе получения размер кристаллов зависит от режима работы вакуум-кристаллизационной установки (ВКУ), имеющей ограниченные возможности варьирования гранулометрического состава. В связи с этим становится актуальной проблема разработки способа получения галургического KCl с заданным гранулометрическим составом и возможностью оперативного перехода на производство продукта с различным размером кристаллов.

Получаемый на ОАО «Уралкалий» БКПРУ-4 в 7-ступенчатой ВКУ KCl имеет средний размер кристаллов 0,57 мм, что не соответствует требова-

ниям широкого спектра потребителей. Для привлечения дополнительных потребителей предприятие заинтересовано в производстве КСІ с меньшим размером кристаллов при минимальных затратах и возможностью оперативного перехода на производство продукта с другими характеристиками.

Существуют следующие способы уменьшения размеров кристаллов: изменение режимов работы ВКУ; введение на стадии кристаллизации добавок, блокирующих рост кристаллов; измельчение крупнокристаллического КСІ до необходимых размеров.

При изменении режима работы на ВКУ заданный размер частиц достигается за счет изменения скоростей зародышеобразования и роста кристаллов [2]. Недостатком данного способа является невозможность получения хлорида калия с широким диапазоном гранулометрического состава.

Введение добавок, блокирующих рост кристаллов, приведет к загрязнению, как готового продукта, так и циркулирующего раствора, что создаст проблемы при переходе на выпуск продукта с другим гранулометрическим составом.

Наиболее простым способом уменьшения размеров является измельчение крупнокристаллического кристаллизата. Твердый материал можно измельчать до необходимо размера механическими способами [3], термическим, электрическим способами [4]. Механическое измельчение при его широком распространении имеет ряд недостатков: громоздкость, сложности с варьированием гранулометрического состава измельченного материала, износ оборудования и загрязнение готового продукта истирающимся материалом мельниц и дробилок. Термический и электрический способы имеют высокую энергоёмкость.

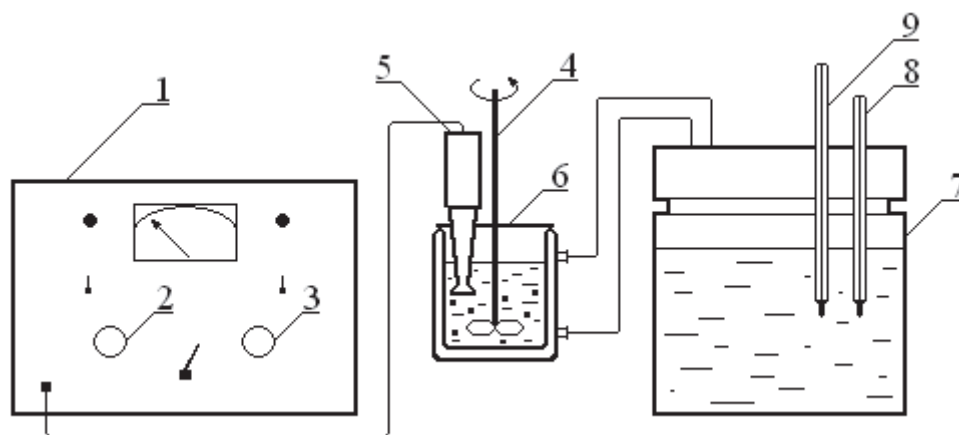
В настоящее время в препаративной химии, фармацевтике и нанотехнологиях для диспергации материалов широко используют ультразвук [5]. Однако данных по измельчению КСІ в ультразвуковом поле в литературных источниках нет. В связи

с этим представляют практический интерес исследования, направленные на изучение влияния параметров ультразвуковой обработки (продолжительность обработки, интенсивность ультразвукового воздействия, объем обрабатываемой суспензии) на гранулометрический состав КСІ.

Экспериментальные исследования по влиянию ультразвуковой обработки (УЗО) на изменение гранулометрического состава кристаллов КСІ проводили с использованием экспоненциального излучателя с частотой ультразвуковых волн 22 кГц. Выбор типа излучателя обусловлен его широким распространением в промышленности и простым способом монтажа в промышленные аппараты [6, 7].

В качестве исходного материала использовали галургический хлорид калия, производимый на БКПРУ-4 ОАО «Уралкалий». Эксперименты проводили следующим образом: навеску исходного КСІ и насыщенный раствор КСІ вводили в термостатируемый кристаллизатор с рубашкой. Соотношение жидкой и твердой фаз составляло 5:1 (вес.). Условия исследований были максимально приближены к производственным: температура суспензии составляла 25 °С, которую поддерживали за счет циркуляции воды в рубашке. В качестве жидкой фазы использовали насыщенный раствор КСІ при данной температуре, объем жидкой фазы составлял 100 и 200 мл. Суспензию при постоянном механическом перемешивании подвергали УЗО заданной мощности в течение определенного времени. Для создания однородного состава суспензии по всему объему её перемешивали лопастной мешалкой. В процессе исследования продолжительность обработки составляла 2, 4 и 8 мин. при трех различных интенсивностях УЗО. Для создания акустических колебаний использовали ультразвуковой низкочастотный диспергатор УЗДН-1 У4.2.

Суспензию после каждого опыта фильтровали под вакуумом при давлении 30 кПа с последующей промывкой осадка ацетоном. Промытые кристал-



**Рис. 1.** Схема лабораторной установки для исследования процесса диспергации хлорида калия при УЗО: 1) генератор ультразвука; 2) регулятор мощности; 3) регулятор частоты; 4) лопастная мешалка; 5) экспоненциальный излучатель ультразвука; 6) термостатируемый кристаллизатор с рубашкой; 7) жидкостный термостат; 8) контактный термометр; 9) термометр

лы сушили до постоянного веса, после чего определяли гранулометрический состав при помощи ситового анализа. Схема лабораторной установки представлена на рис. 1.

В таблице представлены результаты определения гранулометрического состава KCl после обработки суспензии в объеме жидкой фазы 100 и 200 мл. В таблице:  $I$  и  $t$  – интенсивность и продолжительность акустического воздействия;  $d_{cp}$  – средний размер кристаллов KCl.

**Таблица.** Гранулометрический состав KCl после УЗО

$I$ , Вт/см <sup>2</sup>	$t$ , мин	Содержание фракции (%) со средним размером (мм)						$d_{cp}$ , мм
		0,08	0,238	0,473	0,815	1,125	1,325	
Исходный KCl		0,14	3,46	69,04	25,2	1,49	0,67	0,57
Объем жидкой фазы 100 мл								
15	2	0,12	5,23	71,20	21,18	1,70	0,58	0,55
	4	1,05	9,79	66,08	21,42	1,22	0,45	0,53
	8	7,21	16,09	54,79	20,06	1,34	0,50	0,49
20	2	4,35	11,82	65,64	16,83	1,07	0,29	0,49
	4	4,92	13,44	64,39	15,80	1,13	0,31	0,49
	8	9,49	18,10	55,62	15,22	1,19	0,38	0,46
25	2	3,04	8,71	63,91	22,01	1,91	0,42	0,53
	4	9,06	18,91	59,81	11,25	0,58	0,39	0,44
	8	18,60	27,57	49,06	4,64	0,12	0,02	0,35
Объем жидкой фазы 200 мл								
15	2	0,31	3,65	67,88	25,60	1,74	0,82	0,57
	4	2,30	4,71	64,84	25,72	1,83	0,60	0,56
	8	3,90	7,36	65,85	21,18	1,41	0,31	0,52
20	2	2,61	6,16	64,82	24,38	1,54	0,49	0,55
	4	3,30	6,10	61,61	26,29	1,87	0,82	0,55
	8	7,88	12,59	60,32	17,50	1,35	0,37	0,48
25	2	1,83	4,52	63,02	28,19	1,69	0,76	0,57
	4	3,29	7,89	61,68	25,06	1,46	0,62	0,54
	8	7,64	14,83	59,18	17,03	1,07	0,26	0,48

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при увеличении интенсивности акустического воздействия и продолжительности обработки происходит уменьшение среднего размера кристаллов KCl. Наименьшее значение среднего размера кристаллов (0,35 мм) достигается при УЗО в течение 8-ми мин. и интенсивности акустического воздействия 25 Вт/см<sup>2</sup>. При диспергации в течение двух минут независимо от параметров обработки происходит незначительное уменьшение среднего размера кристаллов KCl.

Для получения кристаллов со средним размером менее 0,45 мм при интенсивности акустического воздействия 25 Вт/см<sup>2</sup> продолжительность диспергирования должна составлять не менее 4-х мин. При продолжительности обработки более 8-ми мин. в продукте образуется повышенное содержание пылевидных фракций со средним размером 0,08 мм, которое может составлять 18 %. Большое содержание пылевидных фракций является нежелательным, т. к. создает дополнительные затраты на стадиях фильтрования и сушки продукта. Так же высокое содержание пыли приводит к потерям продукта при погрузке, транспортировке

и хранения. В связи с этим с технологической и экологической точек зрения оптимальным является продолжительность обработки от 4 до 8 мин. при интенсивности акустического воздействия 25 Вт/см<sup>2</sup>.

Как отмечают авторы [5, 8] на эффективность диспергирования веществ основное влияние оказывает кавитация. Разрушение твердых частиц происходит под действием ударных волн, возникающих при захлопывании кавитационных полостей. При увеличении объема суспензии количество кавитационных полостей и ударных волн, приходящихся на один кристалл, уменьшается (при условии, что остальные параметры обработки не изменяются). Поэтому при увеличении объема жидкой фазы (при прочих одинаковых параметрах обработки) эффективность ультразвуковой диспергации снижается. Так при диспергации KCl в объеме жидкой фазы 100 мл минимальное значение среднего размера кристаллов составляет 0,35 мм, а при объеме жидкой фазы 200 мл – 0,48 мм.

Независимо от объема обрабатываемой суспензии и параметров УЗО в продукте преобладает фракция со средним размером 0,473 мм. При объеме жидкой фазы 100 мл содержание данной фракции уменьшается на 20 %, по сравнению с исходным KCl, а при 200 мл – на 10 %. При малом объеме обрабатываемой суспензии наблюдается существенное снижение не только фракции со средним размером 0,473 мм, но и фракции – 0,815 мм.

Для исследования процесса диспергации KCl во времени был проведен следующий эксперимент: на поверхность экспоненциального ультразвукового излучателя наносили небольшое количество насыщенного раствора KCl, в который помещали несколько кристаллов KCl. Суспензию подвергали УЗО при интенсивности акустического воздействия 20 Вт/см<sup>2</sup>. Процесс диспергации снимали на видеокамеру. На рис. 2 представлены фотографии кристаллов в различные промежутки времени обработки.

Анализ фотографий в различные промежутки времени показывает, что за первые 30 с обработки происходит незначительное уменьшение размеров кристаллов (рис. 2, б), удаление мелких частиц с поверхности кристаллов, разрушение кристаллизационных мостиков с низкой энергией связи. При дальнейшей обработке происходит увеличение эффективности диспергации. Так при обработке в течение 45 с количество крупных кристаллов в суспензии существенно снижается (рис. 2, в). На данном этапе происходит разрушение агломератов за счет проникновения ударных волн внутрь агломератов. При этом скорость измельчения увеличивается за счет увеличения числа соударений кристаллов друг о друга.

Как отмечают авторы [5, 9] на поверхности частиц, имеющих неровности, микротрещины, сроски, при УЗО образуются зародыши кавитационных пузырьков. Под действием звукокапиллярного эффекта и микропотоков жидкость проникает

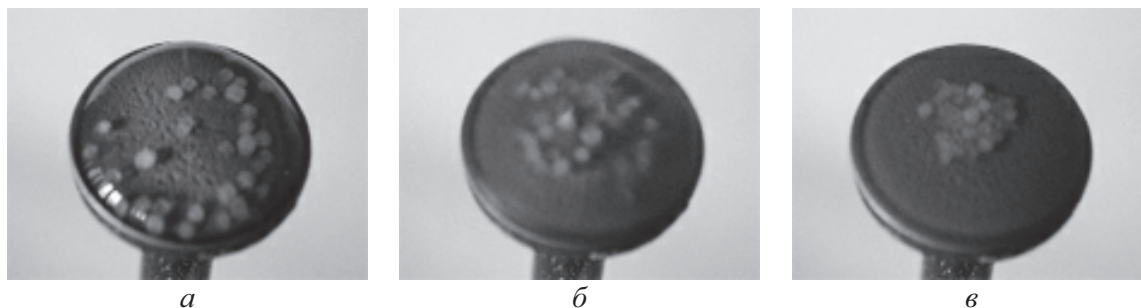


Рис. 2. Кристаллы KCl. Время УЗО: а) 0; б) 30; в) 45 с

в трещины и поры, где при схлопывании кавитационных пузырьков образуются ударные волны, которые способствуют разрушению материала. При этом сначала происходит отщепление выступов, неровностей, сrostков. На данном этапе обработки происходит сглаживание поверхности частицы. В дальнейшем при проникновении вглубь частицы кавитационных пузырьков и ударных волн происходит разрушение материала.

На рис. 3 представлены фотографии кристаллов KCl до и после УЗО в объеме жидкой фазы 100 мл в течение 8-и мин. при интенсивности акустического воздействия  $25 \text{ Вт/см}^2$  (фотографии сделаны на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Imager-2).

На фотографии (рис. 3, а) кристаллов KCl, не подвергнутых УЗО, видно, что они представляют собой агрегаты неправильной формы в виде сrostков отдельных кристаллов различного размера. Наблюдается наличие сrostенных граней кристаллов кубической формы, агрегаты имеют малый объем пустот. На поверхности агрегатов, хотя и присутствуют дефекты (впадины, трещины, выступы, шероховатости), большая их часть имеет сглаженную форму. Так же сглаженную форму имеют и края агрегатов.

На фотографии KCl, подвергнутого УЗО (рис. 3, б), видно, что в продукте образуются пылевидные фракции. Кристаллы при обработке приобретают шероховатую поверхность. Количество выступов и трещин на поверхности кристаллов увеличивает-

ся, по сравнению с исходным материалом. Края агрегатов после обработки имеют не только сглаженную форму, но и края с острыми углами. Образование острых углов при УЗО обусловлено отщеплением частиц, составляющих агрегаты.

#### Выводы

1. При ультразвуковой обработке в изотермических условиях галургического хлорида калия в среде насыщенного раствора происходит измельчение кристаллов. С увеличением интенсивности акустического воздействия и продолжительности обработки наблюдается уменьшение среднего размера кристаллов.
2. Интенсивность акустического воздействия не должна превышать  $25 \text{ Вт/см}^2$ , а продолжительность обработки – 8 мин, иначе в продукте будет содержаться повышенное количество пылевидной фракции со средним размером  $0,08 \text{ мм}$ .
3. С увеличением объема суспензии при одинаковых параметрах обработки эффективность ультразвуковой диспергации снижается.
4. На начальном этапе ультразвуковой обработки происходит удаление мелких частиц с поверхности кристаллов и разрушение кристаллизационных мостиков с низкой энергией связи. При дальнейшей обработке интенсивность диспергации увеличивается за счет проникновения ударных волн внутрь агрегатов хлорида калия и увеличения числа соударений кристаллов друг с другом.

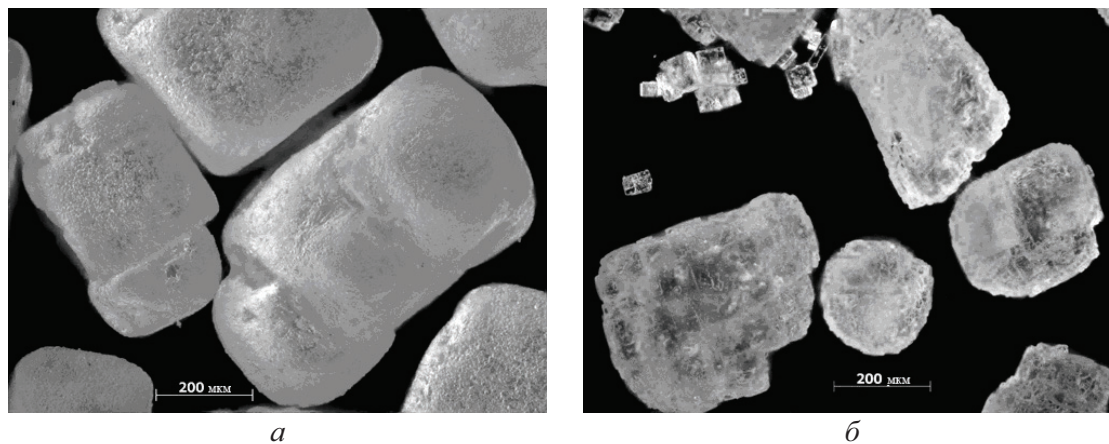


Рис. 3. Фотографии кристаллов KCl: а) до и б) после УЗО

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 4568-95. Калий хлористый. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1996. — 16 с.
2. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. — М.: Химия, 1963. — 304 с.
3. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности. — М.: Химия, 1977. — 368 с.
4. Серго Е.Е. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. — М.: Недра, 1985. — 285 с.
5. Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н., Эскин Г.И. Основы физики и техники ультразвука. — М.: Высшая школа, 1987, — 352 с.
6. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах (процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии). — М.: Химия, 1983. — 192 с.
7. Хмелев В.Н., Леонов Г.В., Барсуков Р.В., Цыганок С.Н., Шалуннов А.В. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве. — Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2007. — 400 с.
8. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / под ред. И.П. Голямина. — М.: Советская энциклопедия, 1979. — 400 с.
9. Ультразвуковая технология / под ред. Б.А. Аграната. — М.: Металлургия, 1974. — 503 с.

Поступила 01.02.2012 г.

УДК 537.528:537.529:622.233

## ШПУРОВОЕ РАЗРУШЕНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД И БЕТОНА

Н.А. Иванов, М.И. Пивоваров, Н.В. Войтенко, А.С. Юдин

Томский политехнический университет  
E-mail: nikina11@sibmail.com

*Исследованы процессы шпурового разрушения горных пород и бетона с использованием электровзрывного полиэтиленового картриджа. Приведены результаты лабораторных измерений тока, напряжения; произведен расчет сопротивления канала разряда и динамики энерговыделения в нем при инициировании разряда взрывающимся проводником как в воде, так и в полиэтиленовом капилляре. Установлено, что в канале капиллярного разряда выделение энергии в первый полупериод колебаний тока на ~15 % выше, чем в канале разряда в воде. Показано, что при запасенной энергии в емкостном накопителе ~30 кДж происходит электроразрядное разрушение образцов размером до 100×60×60 см.*

### Ключевые слова:

*Электровзрыв, электроразрядное разрушение, капиллярный разряд, негабарит, передающая среда, электровзрывной полиэтиленовый картридж.*

### Key words:

*Electrobust, plasma blast technology, capillary discharge, oversize, transfer media, polyethylene electoexplosive cartridge.*

## Введение

В горнодобывающей промышленности и строительстве существует проблема, связанная с ограничением использования взрывчатых веществ для разрушения твердотельных крупногабаритных блоков естественного и искусственного происхождения (глыб горных пород, бетонных блоков и изделий) — «негабаритов». Взрывчатые вещества экологически небезопасны, требуют эвакуации персонала из места проведения взрывных работ, осколки при взрывах могут повреждать коммуникации и строения. При разрушении прочных горных пород (гранит, известняк) механические способы малоэффективны и дорогостоящи. Возможным решением проблемы является применение электроразрядного разрушения горных пород. Широкое распространение получил электроразрядный способ с применением емкостного генератора импульсных токов [1–3], где в качестве среды, передающей ударную волну, используется вода. С одной стороны, её недостаток — низкая по сравнению с разрушаемым материалом акустическая жесткость, что уменьшает коэффициент передачи волны давления

от канала разряда в разрушаемый материал, а также проблема её удержания в горизонтальных шпурах. С другой стороны, вода пластична, поэтому нет потерь энергии на измельчении в приканальной области. Другим фактором, определяющим эффективность разрушения, является скорость ввода энергии от накопителя в канал разряда, которая косвенно зависит от материала, находящегося с разрядным каналом в непосредственном контакте.

Таким образом, поиск доступного материала, позволяющего более эффективно доставлять энергию накопителя в разрушаемый материал, является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является исследование электровзрывного разрушения «негабаритов» с использованием в качестве передающей среды пластичного, не измельчаемого вблизи разрядного канала материала — полиэтилена с более высокой по сравнению с водой акустической жесткостью.

## Механизм разрушения электровзрывом

Прочность горных пород и бетона, как и всех других хрупких материалов, на растяжение значи-